

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 783 013 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
09.07.1997 Patentblatt 1997/28

(51) Int. Cl.⁶: C08G 69/10, C08G 73/06

(21) Anmeldenummer: 96118806.7

(22) Anmeldetag: 23.11.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

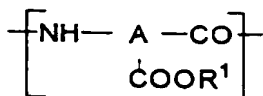
(30) Priorität: 07.12.1995 DE 19545678

(71) Anmelder: Th. Goldschmidt AG
45127 Essen (DE)

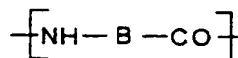
(72) Erfinder:
• Grüning, Burghard, Dr.
45134 Essen (DE)
• Rau, Harald
45139 Essen (DE)
• Simpelkamp, Jörg, Dr.
45130 Essen (DE)
• Weitemeyer, Christian, Dr.
45134 Essen (DE)

(54) Copolymere Polyaminosäureester

(57) Von Polyaminosäuren abgeleitete Copolymere, die zu mindestens 75 % der vorhandenen Einheiten aus Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

bestehen, in denen die Strukturelemente A gleiche oder verschiedene trifunktionelle Kohlenwasserstoffradikale mit 2 oder 3 C-Atomen sind, wobei ein Copolymeres aus mindestens drei Einheiten der Formel (I) besteht.

EP 0 783 013 A1

*Claims 1, 3, 5, 6, 9
See
claim 1, example 6*

Beschreibung

Polyaminosäurederivate, insbesondere Polyasparaginsäure, haben in jüngster Zeit aufgrund ihrer Eigenschaften besondere Aufmerksamkeit gefunden. Ein Vorteil des Polyasparaginsäuregerüsts ist die sehr gute Umweltverträglichkeit sowie die biologische Abbaubarkeit. Die biologische Abbaubarkeit der polymeren Asparaginsäuren ist ein Resultat der naturnahen, von Polyaminosäuren abgeleiteten Grundstruktur. Die vorteilhaften Eigenschaften von Polyasparaginsäuren bezüglich der biologischen Abbaubarkeit im Vergleich zu Polymeren mit C-C-Gerüst (z. B. Polyacrylaten) sind beschrieben worden (Abstracts of papers of the ACS, 1994, V208, 423-4; MB Freeman, YH Paik, G Swift, R Wilczynski, SK Wolk, KM Yocom). Es werden vorwiegend Anwendungen als biologisch abbaubare Komplexierungsmittel, Enthärter und Waschmittel-Builder vorgeschlagen.

Unmittelbare Synthesestufe ist in den meisten Fällen Polysuccinimid, das cyclische Imid der Polyasparaginsäure oder Derivate monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wie Maleinsäure.

So wird in EP-A-0 578 449 die Synthese von Polysuccinimid durch Erhitzen von Asparaginsäure, in Polyalkylenglykolen, allein oder im Gemisch mit weiteren Aminosäuren, beschrieben. WO 92/14753 beschreibt die Synthese von Polysuccinimid und Polyasparaginsäure durch thermische Kondensation von Asparaginsäure. US-A 5 219 952 beschreibt die Synthese von Polysuccinimid aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak sowie die Hydrolyse des Produktes zu Polyasparaginsäure. EP-A-0 578 448 beschreibt die Synthese von Polysuccinimid durch Erhitzen von Aminosäuren und monoethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren bzw. deren Ammoniumsalzen.

Diese Verbindungen zeigen zahlreiche vorteilhafte Eigenschaften, besitzen jedoch keine oberflächenaktiven Eigenschaften. Um Verbindungen zu erhalten, die die positiven Eigenschaften der Polyasparaginsäure mit tensidischen Eigenschaften verbinden, ist die Einführung von hydrophoben, ölverträglichen Molekülteilen in das überwiegend hydrophile Polyasparaginsäuregerüst erforderlich.

Die Umsetzung von Polysuccinimid mit Aminen zu Polyasparaginsäureamiden ist ebenfalls bekannter Stand der Technik (z. B. DE-A 22 53 190). In US-A 5 292 858 wird die Synthese von copolymeren Polyaminosäureamiden durch Hydrolyse von Polysuccinimiddervaten, hergestellt durch Umsetzung von Maleinsäurehalbestern mit Ammoniak oder Aminen, beschrieben.

Nach diesen Vorschriften sind Copolymere mit freien Carbonsäuregruppierungen und Alkylamidgruppen zugänglich. Diese Copolymere weisen jedoch gravierende Nachteile auf. So enthalten die Produkte herstellungsbedingt in mehr oder weniger geringen Mengen freie Alkylamine, die in vielen Anwendungen unerwünscht sind und deren Verwendung auch toxikologische und ökologische Nachteile mit sich bringen kann. Die Alkylamine können zusätzlich auch durch z. B. hydrolytische Spaltung während des Gebrauches derartiger Copolymere freigesetzt werden.

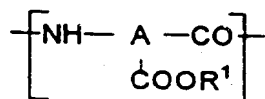
Copolymere Polyasparaginsäurederivate, in denen ein Teil der Carboxylgruppen mit Alkoholen, insbesondere mit Fettalkoholen, verestert sind, sind bislang nicht bekannt. Derartige neue Esterderivate werden durch die Erfindung bereitgestellt. Da die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen nicht auf der Verwendung von Aminen basiert und Amine auch nicht in gebundener Form in den Copolymeren enthalten sind, weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen die oben genannten Nachteile nicht auf.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Copolymeren ist ihre sehr gute Umweltverträglichkeit, die sich aus der naturnahen, von Polyaminosäuren abgeleiteten Grundstruktur sowie der Anbindung der Alkylseitenketten über Estergruppen ergibt.

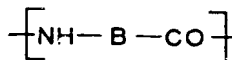
Die erfindungsgemäßen Copolymeren können durch die Art und Dichte der Alkylseitenketten ebenso wie durch ihr Molekulargewicht verschiedenartigsten anwendungstechnischen Anforderungen angepaßt werden. So können sich kurzkettenig alkylsubstituierte Derivate als Sequestriermittel eignen oder in korrosionsschützenden Anstrichen Verwendung finden, zumal sie auch in polaren organischen Lösungsmitteln löslich sein können.

Langkettig alkylsubstituierte Copolymere zeigen grenzflächenaktive Eigenschaften. Durch Variation verschiedener Parameter, wie Kettenlänge der langkettigen Komponente, Polymerisationsgrad des Copolymeren, Verhältnis hydrophober Seitenketten zu freien Carbonsäuregruppen etc. sind umweltverträgliche oberflächenaktive Produkte mit herausragenden Anwendungseigenschaften erhältlich. Diese sind vielseitig einsetzbar z. B. als W/O- wie auch als O/W-Emulgatoren. Die schaumstabilisierenden Eigenschaften ermöglichen eine Verwendung als Schaumverstärker z. B. in milden kosmetischen Reinigungsmitteln oder in Haushaltsdetergentien. Weitere Anwendungsgebiete der oberflächenaktiven Materialien mit der für Polyasparaginsäuren charakteristischen Komplexierungsfähigkeit für zweiwertige Metallionen wie Ca^{2+} sind Waschmittelhilfsstoffe und Builder, Dispergierhilfsmittel oder Konditioniermittel für kosmetische Anwendungen.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren bestehen zu mindestens 75 % der vorhandenen Einheiten aus Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

in der die Strukturelemente A gleiche oder verschiedene trifunktionelle Kohlenwasserstoffradikale mit 2 oder 3 C-Atomen sind, wobei ein Copolymeres aus mindestens drei Einheiten der Formel (I) besteht, worin

R^1 die Bedeutung von R^2 , R^3 und R^4 haben kann, wobei

R^2 ein oder mehrere Reste aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Wasserstoff oder Ammonium, $[\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8]^+$ sind, worin R^5 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Hydroxyalkyl bedeuten,

R^3 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste R^9 mit 6 bis 24 C-Atomen oder Radikale der Struktur -X-R^9 sind, wobei X eine Oligo- oder Polyoxyalkylenkette mit 1 bis 100 Oxyalkyleneinheiten ist,

R^4 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen sind,

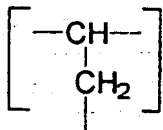
und mindestens jeweils ein Rest R^1 die Bedeutung von R^2 und mindestens ein Rest R^1 die von R^3 oder R^4 annehmen muß und die Einheiten $[\text{-NH-B-CO}]$ Bausteine aus der Gruppe der proteinogenen oder nicht proteinogenen Aminosäuren sind und zu nicht mehr als 20 Gew.-% enthalten sind.

Als Aminosäurebausteine $[\text{-NH-B-CO}]$ aus der Gruppe der proteinogenen Aminosäuren kommen z. B. Glutamin, Asparagin, Lysin, Alanin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan, Serin und Cystein sowie deren Derivate in Frage; nicht proteinogene Aminosäuren können z. B. β -Alanin, ω -Amino-1-alkansäuren etc. sein.

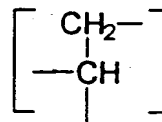
Erfindungsgemäß sind Verbindungen, bei denen mindestens eine freie Carboxylatgruppe ($R^1 = \text{H}$, Metall, Ammonium) vorhanden ist, ein Rest R^4 aus der Gruppe der geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen stammt (z. B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, n-Pentyl) und ein Rest R^3 gleiche oder verschiedene Radikale der Struktur $R^9\text{-X-}$ sind, wobei R^9 aus der Gruppe der geradkettigen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylreste mit 6 bis 24 C-Atomen stammt (z. B. verzweigte oder lineare Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Docosylreste, auch ungesättigte und mehrfach ungesättigte Spezies wie z. B. Oleyl) und X eine Polyoxyalkylenkette von 0 bis 100 Alkylenglykoleinheiten, vorzugsweise abgeleitet von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen daraus. Eine bevorzugte Form der erfindungsgemäßen Copolymeren enthält Alkylreste R^9 mit 8 bis 24 C-Atomen ohne Alkylenglykospacer (Alkylenglykolkettenlänge 0).

Besonders vorteilhaft handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Copolymeren um von Polyasparaginsäure abgeleitete Verbindungen, wobei A ein trifunktionelles Radikal mit 2 C-Atomen der Struktur (A1) oder (A2) ist

(A1)



(A2)



Die Herstellung der Copolymeren kann durch sequentielle Umsetzung von Polyasparaginsäureimid (Polysuccinimid, hergestellt beispielsweise nach US-A 5 219 952) mit Alkoholen $R^4\text{OH}$ in einer ersten Stufe und gegebenenfalls nachfolgende partielle Reaktion mit Alkoholen $R^3\text{OH}$ erfolgen. Dabei haben R^3 und R^4 die oben angegebene Bedeutung. Vorzugsweise ist R^4 ein geradkettiger oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 C-Atomen. Vorzugsweise ist R^3 ein geradkettiger oder verzweigter, gesättigter oder ungesättigter Alkylrest mit 8 bis 24 C-Atomen. Bei Verwendung von Polyoxyalkylenketten X sind diese vorzugsweise abgeleitet von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Gemischen daraus. In einer dritten Stufe können die von $R^4\text{OH}$ abgeleiteten Estergruppen unter milden Bedingungen teilweise oder vollständig hydrolysiert werden, unter Freisetzung der für die erfindungsgemäßen Copolymeren charakteristischen Carbonsäure- bzw. Carboxylatgruppen. Dabei bleiben die die erfindungsgemäßen Copolymeren weiterhin kennzeichnenden

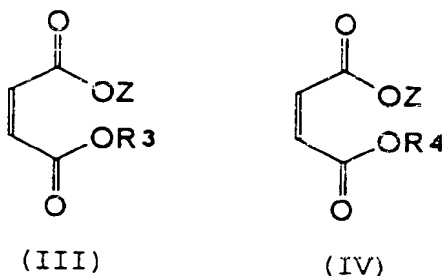
Estergruppen der langkettigen Alkohole bevorzugt erhalten.

Als Alkohole der Formel R^4OH können beispielsweise Verbindungen mit R^4 = Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl und n-Pentyl eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Methyl- und Ethylalkohol verwendet.

Als Rest R^3 können z. B. lineare oder verzweigte Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl-, Docosylreste oder ungesättigte Alkylreste wie Oleyl eingesetzt werden.

Ein bevorzugtes Verfahren erfolgt durch Umsetzung des Asparaginsäureimides mit einem Überschuß des Alkohols bei 1 bis 20 bar und 65 bis 200 °C für 6 bis 48 h, mit oder ohne Zusatz weiterer Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Ethylenglykol, Oligoethylenglykole, Mono- und Oligoethylenglykolalkylether mit oder ohne Anwesenheit eines sauren oder basischen Katalysators, vorzugsweise Mineralsäure, organische Säuren, saure Ionenaustauscher, Alkali- und Erdalkalisalze organischer und anorganischer Säuren, Alkali- und Erdalkalihydroxide, Alkoxylate, besonders vorzugsweise Alkali- oder Erdalkalialkoxylate der eingesetzten Alkohole.

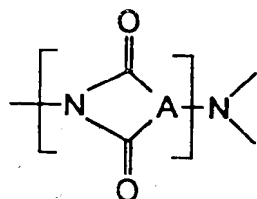
Ein weiteres Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymeren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch von Monoestern monoethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren mit Ammoniak umsetzt bzw. die Ammoniumsalze dieser Säuren thermisch in das Polymer überführt. Eingesetzt werden können Derivate der Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Alkanylbernsteinsäure, Alkylmaleinsäure, Citraconsäure oder deren Ammoniumsalze, vorzugsweise Derivate der Maleinsäure, Fumarsäure oder itaconsäure, besonders vorzugsweise Maleinsäurederivate der allgemeinen Formeln (III) und (IV)



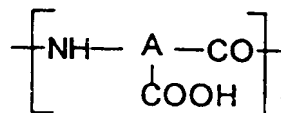
wobei Z für Wasserstoff und/oder Ammonium, R^3 und R^4 für die oben genannten Reste stehen. Diese Maleinsäurederivate können jeweils alleine oder im Gemisch miteinander eingesetzt werden.

Vorzugsweise eingesetzte Reste R^3 sind Alkylreste mit 8 bis 24 C-Atomen ohne Polyalkylenglykolanteil, beispielsweise lineare oder verzweigte Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyl- oder Docosylreste sowie ungesättigte Alkylreste, wie z. B. Oleyl. Vorzugsweise eingesetzte Reste R^4 sind Alkylreste mit 1 bis 4 C-Atomen ohne Polyalkylenglykolanteil, vorzugsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl. Das Verhältnis der Komponenten (III) und (IV) beträgt vorzugsweise zwischen 100 : 0 und 10 : 90, besonders vorzugsweise zwischen 75 : 25 und 25 : 75.

Im erfindungsgemäßen Verfahren werden die eingesetzten Maleinsäuremonoester mit 0,5 bis 1,5, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 Äquivalenten Ammoniak (als Ammoniakgas bzw. als Lösung) umgesetzt. Die Reaktion kann mit oder ohne Zusatz eines organischen Lösungsmittels erfolgen. Als Lösungsmittel kommen beispielsweise Alkohole, Ether, Oligo- und Poly(alkylen)glykole bzw. -glykoether, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid in Frage. Bei Verwendung eines Lösungsmittels wird vorzugsweise der kurzkettige Alkohol R^4OH eingesetzt. Die Umsetzung erfolgt bei Temperaturen von 0 bis 150 °C, vorzugsweise 40 bis 120 °C. Eine bevorzugte Vorgehensweise ist beispielsweise die Umsetzung von Maleinsäuremonoalkylester und wäßrigem oder gasförmigem Ammoniak bei 50 bis 70 °C, Entfernen des gegebenenfalls aus der Ammoniaklösung stammenden Wassers bzw. des Reaktionswassers bei vermindertem Druck und 20 bis 120 °C, vorzugsweise bei 50 bis 80 °C, sowie, weiterhin unter vermindertem Druck, langsame Steigerung der Temperatur auf 90 bis 150 °C, vorzugsweise auf 100 bis 120 °C, unter Rühren der zunehmend viskoser werdenden Reaktionsmischung. Dabei findet die Umsetzung zum Copolymeren statt. Unter den Reaktionsbedingungen werden gleichzeitig ein Teil der Estergruppen, bevorzugt die von R^4OH abgeleiteten, hydrolysiert und die gewünschten Carbonsäure- bzw. Carboxylatgruppen freigesetzt. Unter den Reaktionsbedingungen tritt eine Bildung von cyclischen Imidstrukturen (V) aus den hydrolysierten Asparaginsäureeinheiten (VI) nur untergeordnet auf.



(V)



(VI)

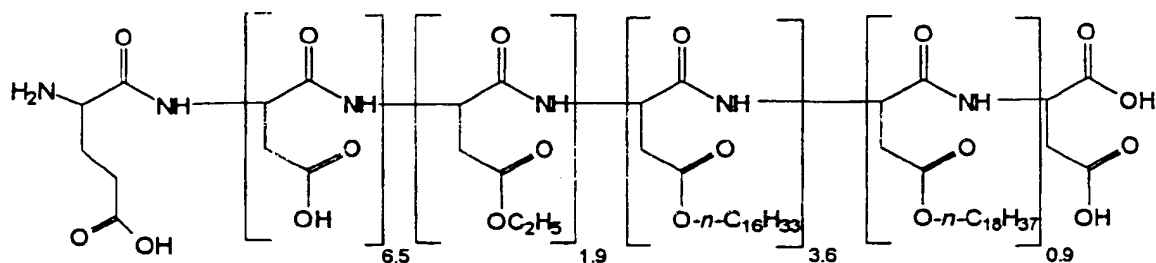
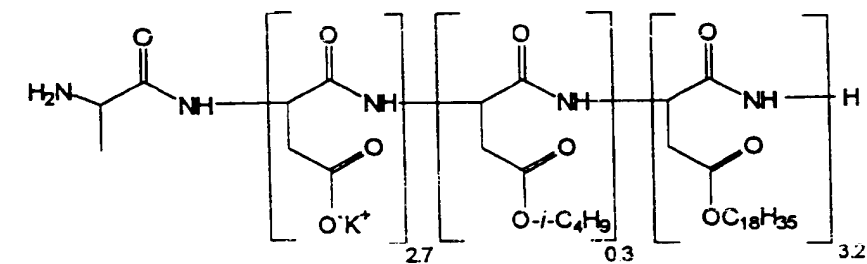
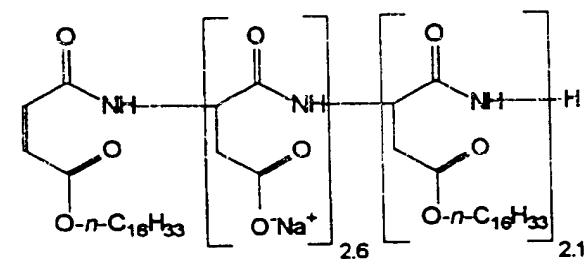
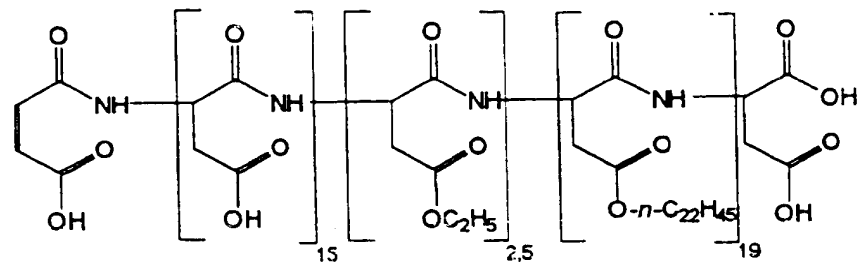
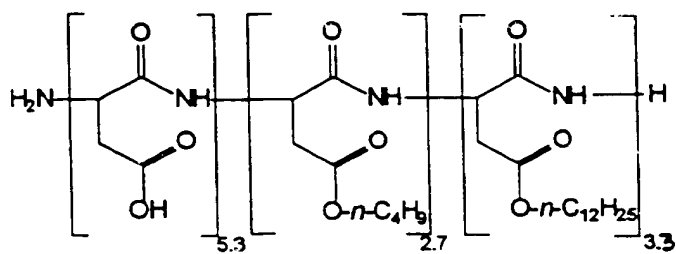
Darüber hinaus ist anzunehmen, daß im Produkt vorhandene Imidstrukturen (V) zudem unter Anwendungsbedingungen in Gegenwart eines wäßrigen Mediums unter Freisetzung der Säureeinheiten (VI) geöffnet werden.

Durch milde partielle oder vollständige Hydrolyse, bevorzugt der vom kurzkettigen Alkohol R^4OH abgeleiteten Esterfunktionen kann, wenn gewünscht, der Anteil freier Säuregruppen bzw. Carboxylatgruppen weiter erhöht werden. Zur Hydrolyse werden Lösungen oder Suspensionen der Copolymeren in organischen Lösungsmitteln mit Wasser oder Wasserdampf umgesetzt, oder die Copolymeren werden in Wasser mit und ohne Zusatz organischer Cosolventien hydrolysiert. Diese Reaktion kann ohne Katalysator oder in Gegenwart von organischen oder anorganischen Säuren, sauren Ionenaustauschern oder sauren Mineralien oder basischen Verbindungen, wie Metallhydroxiden oder Aminen erfolgen. Vorzugsweise als Basen eingesetzt werden Alkali- und Erdalkalimetallhydroxide, z. B. Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, in katalytischen oder stöchiometrischen Mengen.

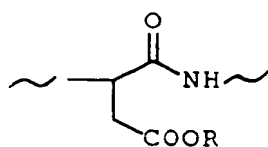
Durch Zusatz von amino- und carboxyfunktionellen Verbindungen zur Reaktionsmischung können Copolymere erhalten werden, in denen die angebotenen Bausteine über Amidbindungen gebunden vorliegen. Geeignete Bausteine sind Aminosäuren aus der Gruppe der 20 proteinogenen Aminosäuren, welche als Monomere in allen natürlichen Proteinen enthalten sind, in enantiomerenreiner oder racemischer Form, wie z. B. Glutamin, Asparagin, Lysin, Alanin, Glycin, Tyrosin, Tryptophan, Serin und Cystein sowie deren Derivate, oder nicht proteinogenen Aminosäuren mit jeweils einer oder mehreren Amino- bzw. Carboxyfunktionen, wie z. B. β -Alanin, ω -Amino-1-alkansäuren. Die Bausteine, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% werden der Ausgangsmischung der Maleinsäurederivate zugesetzt oder zur Modifizierung der Kettenenden nach erfolgter Synthese des Polymeren mit diesem umgesetzt, vorzugsweise unter Zusatz polarer Solventien, wie z. B. Alkoholen oder Dimethylformamid.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren zeigen hervorragende Eigenschaften als Sequestrieremittel, als Additive zu Farben und Lacken sowie insbesondere bei der Stabilisierung von O/W- und W/O-Emulsionen und als Schaumstabilisatoren. Aufgrund ihrer von Polyaminosäuren abgeleiteten Struktur besitzen sie hohe Umweltverträglichkeit.

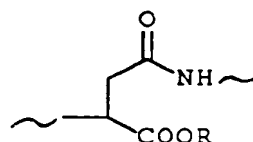
Beispiele für erfindungsgemäße Copolymere sind:



Zur Vereinfachung sind alle beispielhaften Strukturen in α -Verknüpfung (VII) dargestellt; dieses bedeutet keine Aussage über das tatsächliche Verhältnis an α/β -Strukturen in den erfindungsgemäßen Polymeren.



VII

 α -Verknüpfung

VIII

 β -VerknüpfungBeispiel 1

In einem 2000-ml-Kolben mit einem scherkraftreichen Rührer, Thermometer und Destillationsaufsatz werden 710 g Maleinsäuremonododecylester (2,5 Mol), 360 g Maleinsäuremonoethylester (2,5 Mol) und 100 ml n-Butanol auf 50 °C erwärmt. Innerhalb von 20 Min. werden 340 g wäßriger Ammoniaklösung 25 %ig (5 Mol) bei einer max. Temperatur von 70 °C zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 30 Min. wird unter langsamer Druckverminderung auf 30 mbar und einer max. Temperatur von 80 °C Wasser und Butanol innerhalb von 2 Stunden abdestilliert. Sobald kein Wasser mehr sichtbar im Kühler kondensiert, wird der Ansatz im Vakuum innerhalb von 6 h langsam auf 110 °C erhitzt. Es liegt danach eine gelbbraune, karamellartige Masse vor. Nach ^{13}C -NMR liegt eine partiell veresterte Polyasparaginsäure vor, bei der das Verhältnis $-\text{COOH} : -\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$ ca. 1 : 1 ist. Der Anteil des Ethylesters und des Dodecylalkohols liegen unter 1 Mol-%. Das Gelchromatogramm gemessen in Lösung in Tetrahydrofuran zeigt ein mittleres Molgewicht von ca. 900 an (entsprechend einer Kettenlänge von $N = \text{ca. } 4,5$; Eichung gegen Polystyrol).

Beispiel 2

500 g des Produktes aus Beispiel 1 werden in einem evakuierbaren Knetter auf 100 °C aufgeheizt und innerhalb von 6 h bei 30 mbar langsam auf 120 °C erhitzt. Das resultierende Produkt hat nach GPC ein mittleres Molekulargewicht von ca. 2400 ($N = \text{ca. } 12$).

Beispiel 3

Wie unter Beispiel 1 beschrieben, werden 442 g Maleinsäuremonostearylester (1,2 Mol), 826 g Maleinsäuremonobutylester (4,8 Mol), 100 ml n-Butanol und 408 g Ammoniaklösung 25 %ig (6 Mol) zur Reaktion gebracht. Das resultierende, feste, leicht klebrige Produkt weist nach ^{13}C -NMR ein Verhältnis der Gruppen $-\text{COOH} : -\text{COOC}_4\text{H}_9 : -\text{COOC}_{18}\text{H}_{37}$ von ca. 2,8 : 1,2 : 1 auf. Das GPC zeigt ein mittleres Molgewicht von ca. 750 ($N = \text{ca. } 4,3$) an.

Beispiel 4

500 g des Produktes aus Beispiel 3 werden wie unter Beispiel 2 beschrieben zur Erhöhung des Molgewichtes weiterverarbeitet. Das resultierende feste Produkt hat nach GPC ein mittleres Molgewicht von ca. 2000 ($N = \text{ca. } 11,5$).

Beispiel 5

Wie unter Beispiel 1 beschrieben, werden 1098 g Maleinsäuremonooleylester (3 Mol), 316 g Itaconsäuremonoethylester (2 Mol) und 100 ml n-Butanol mit 340 g Ammoniaklösung 25 %ig (5 Mol) zur Reaktion gebracht. Das resultierende hochviskose Produkt weist nach ^{13}C -NMR ein Verhältnis der $-\text{COOH} : -\text{COOC}_{18}\text{H}_{35}$ von ca. 0,7 : 1 auf. Das GPC zeigt ein mittleres Molgewicht von ca. 1100 ($N = \text{ca. } 4,1$) an.

Beispiel 6

485 g Polyasparaginsäureimid (mittleres MG 1500), 800 g Methanol und 17,8 g Natriummethylat werden in einer Druckapparatur bei 18 bar auf 170 °C erhitzt. Diese Bedingungen werden über 8 h gehalten. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand (35 g) abfiltriert und das überschüssige Methanol bis 100 °C und 30 mbar abdestilliert. Das GPC des

verbleibenden Rückstandes zeigt ein mittleres MG von ca. 1400. Der Veresterungsgrad beträgt nach ^{13}C -NMR 78 %. Das Produkt wird in 2000 g Dimethylformamid gelöst. In einer 4000-ml-Apparatur mit Rührer, Thermometer, Kolonne, Rückflußkühler und Kühlfalle werden unter Stickstoff zu der Lösung des Produktes 535 g Oleylalkohol und 9 g Tetraisopropyltitanat gegeben. Der Ansatz wird bei ca. 300 mbar bis zum Rückfluß des Dimethylformamids erhitzt (ca. 125 °C). Die Leistung der Kolonne wird so eingestellt, daß nur Methanol in der Kühlfalle kondensiert. Nach 5 h Reaktionszeit wird die Kolonne entfernt und das Dimethylformamid bei 30 mbar abdestilliert. Das ^{13}C -NMR zeigt einen Umesterungsgrad von 88 % der Theorie. Das Produkt wird mit 400 g Wasser und 5 g Natriumhydroxid für 1 h auf 60 °C erwärmt und anschließend zur Umwandlung des Salzes in die freie Säure über eine Säule mit starksaurem Ionenaustauscher (LEWATIT SPC 108 der Fa. Bayer) gegeben. Danach werden das Wasser und das entstandene Methanol im Rotationsverdampfer bei ca. 30 mbar abgezogen. Das resultierende Produkt hat ein $-\text{COOH} : -\text{COOC}_{18}\text{H}_{35}$ -Verhältnis von ca. 1 : 0,8 und ein mittleres Molgewicht von 1200 ($N = \text{ca. } 5,3$).

Beispiel 7

485 g Polyasparaginsäureimid (mittleres MG 1500), 1480 g n-Butanol und 31,1 g Natrium-n-butylat werden in einer Druckapparatur bei 5 bar 10 h auf 180 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und das überschüssige n-Butanol bei 100 °C und 30 mbar abdestilliert. Das GPC des verbleibenden Rückstandes zeigt ein mittleres MG von ca. 1200. Der Veresterungsgrad beträgt nach ^{13}C -NMR 69 %.

Beispiel 8

Wie unter Beispiel 1 beschrieben, werden 710 g Maleinsäuremonododecylester (2,5 Mol), 860 g Maleinsäuremonobutylester (5,0 Mol), 300 ml n-Butanol und 510 g Ammoniaklösung 25 %ig (7,5 Mol) sowie 36 g (0,4 Mol) D,L-Alanin zur Reaktion gebracht. Das resultierende, leicht klebrige Produkt weist nach ^{13}C -NMR ein Verhältnis der Gruppen $-\text{COOH} : -\text{COOC}_4\text{H}_9 : -\text{COOC}_{12}\text{H}_{25} : \text{Ala}$ von ca. 1,6 : 0,5 : 1,0 : 0,15 auf. Das GPC zeigt ein mittleres Molgewicht von ca. 645 ($N = \text{ca. } 3,7$) an.

Beispiele 9 bis 12

Von den Produkten aus den Beispielen 1, 3, 5 und 6 werden die folgenden Zubereitungen mit Natriumlauryl ethersulfat-Lösung (28 %ig in Wasser, nachfolgend NaLES genannt) hergestellt:

Beispiel	Produkt aus Beispiel	Produkt g	0,1 molare Natronlauge g	NaLES g	Wasser g
9	1	10	23	40	0
10	3	10	0	40	23
11	5	10	0	40	23
12	6	10	11	40	12

Von den Zubereitungen werden 0,07 g in 200 ml Wasser gelöst. Als Vergleich werden 0,1 g einer Zubereitung aus 40 g NaLES und 31,2 g einer acylierten Proteinhydrolysatlösung in 200 ml gelöst. In einem 1000-ml-Meßzylinder werden diese Lösungen mit einer Turbine aufgeschäumt. Danach wird die Abnahme des Schaumvolumens beobachtet. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt (Werte in ml):

Zeit	Bsp. 9	Bsp. 10	Bsp. 11	Bsp. 12	Vergleich
sofort	160	200	170	180	150
30 Min.	150	180	160	170	120
60 Min.	140	180	160	170	120
3 Std.	130	160	150	160	110
6 Std.	120	150	130	150	100
24 Std.	100	120	100	110	70

Beispiel 13

- 5 7,5 g des Produktes aus Beispiel 2 werden bei 50 °C in 67,5 g dünnflüssigem Paraffinöl (5° Engler) gelöst. An einem schnellaufenden Rührer werden 75,0 g Wasser zugegeben. Man erhält eine O/W-Emulsion, die über einen Prüfzeitraum von 3 Wochen stabil ist.

Beispiel 14

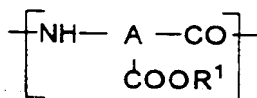
- 10 15,0 g des Produktes aus Beispiel 4 werden mit 100,0 g Wasser gerührt. Dabei wird durch langsames Zugabe von 29 ml verdünnter Natronlauge (0,1 Mol/l) ein pH-Wert von 7 eingestellt. Der resultierenden, leicht trüben Lösung werden an einem schnellaufenden Rührer 114 g Paraffinöl (5° Engler) zugesetzt. Die resultierende W/O-Emulsion ist nach 3 Wochen noch stabil.

Beispiel 15

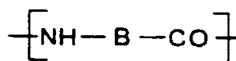
- 15 Das Beispiel 13 wird abgeändert, indem statt Paraffinöl Isopropylmyristat eingesetzt wird. Die erhaltene O/W-Emulsion ist nach 3 Wochen noch stabil.

Patentansprüche

- 20 1. Von Polyaminosäuren abgeleitete Copolymere, die zu mindestens 75 % der vorhandenen Einheiten aus Struktureinheiten der allgemeinen Formeln (I) und (II)



(I)



(II)

- 35 bestehen, in denen die Strukturelemente A gleiche oder verschiedene trifunktionelle Kohlenwasserstoffradikale mit 2 oder 3 C-Atomen sind, wobei ein Copolymeres aus mindestens drei Einheiten der Formel (I) besteht, worin

R^1 die Bedeutung von R^2 , R^3 oder R^4 haben kann, wobei

- 40 R^2 ein oder mehrere Reste aus der Gruppe der Alkali-, Erdalkalimetalle, Wasserstoff oder Ammonium, $[\text{NR}^5\text{R}^6\text{R}^7\text{R}^8]^+$ sind, worin R^5 bis R^8 unabhängig voneinander Wasserstoff, Alkyl oder Hydroxyalkyl bedeuten,

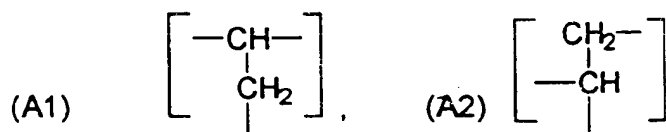
- 45 R^3 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste R^9 mit 6 bis 24 C-Atomen oder Radikale der Struktur $-\text{X}-\text{R}^9$ sind, wobei X eine Oligo- oder Polyoxyalkylkette mit 1 bis 100 Oxyalkyleneinheiten ist,

R^4 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste mit 1 bis 5 C-Atomen sind,

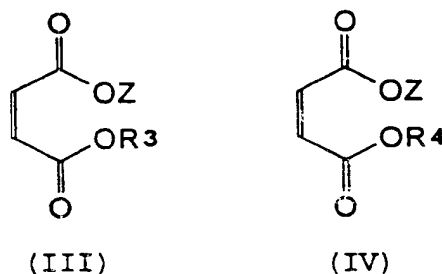
50 und mindestens jeweils ein Rest R^1 die Bedeutung von R^2 und mindestens ein Rest R^1 die von R^3 oder R^4 annehmen muß und die Einheiten $[-\text{NH}-\text{B}-\text{CO}]$ Bausteine aus der Gruppe der proteinogenen oder nicht proteinogenen Aminosäuren sind und zu nicht mehr als 20 Gew.-% enthalten sind.

- 55 2. Copolymere nach Anspruch 1, in denen mindestens ein Rest R^1 die Bedeutung von R^2 und mindestens ein Rest R^1 die Bedeutung von R^4 hat.
3. Copolymere nach Anspruch 1, in denen mindestens ein Rest R^1 die Bedeutung von R^2 und mindestens ein Rest R^1 die Bedeutung von R^3 hat.

4. Copolymere nach Anspruch 1, in denen mindestens ein Rest R^1 die Bedeutung von R^2 , mindestens ein Rest R^1 die Bedeutung von R^3 und mindestens ein Rest R^1 die Bedeutung von R^4 hat.
5. Copolymere nach den Ansprüchen 1, 3 und 4, in denen R^3 gleiche oder verschiedene, geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylreste R^{10} mit 8 bis 24 C-Atomen sind.
6. Copolymere nach Anspruch 1 bis 5, wobei A ein trifunktionelles Radikal mit 2 C-Atomen der Struktur (A1) oder (A2) ist



7. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyasparaginsäureimid in einer ersten Stufe mit Alkoholen R^4OH und gegebenenfalls in einer zweiten Stufe mit Alkoholen der Struktur R^3OH oder R^3-X-OH partiell umsetzt, wobei R^4 , R^3 und X die oben genannte Bedeutung haben, und in einer gegebenenfalls nachfolgenden dritten Stufe die von R^4OH abgeleiteten Estergruppen unter milden Bedingungen vollständig oder zum Teil hydrolysiert.
8. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren gemäß Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Ester α,β -ungesättigter Dicarbonsäuren oder deren Ammoniumsalze, insbesondere Maleinsäurederivate der allgemeinen Formeln (III) und (IV)



alleine oder im Gemisch miteinander, mit Ammoniak umgesetzt und polymerisiert, in denen Z für Wasserstoff und/oder Ammonium steht, und R^3 und R^4 für die oben genannten Reste stehen, gegebenenfalls in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-% proteinogener oder nicht proteinogener Aminosäuren oder deren Derivate, sowie gegebenenfalls in weiteren Schritten durch Hydrolyse Gruppen der Struktur der Formel (I), wobei R^1 die Bedeutung von R^2 , mit der oben genannten Definition von R^2 , hat, erzeugt.

9. Verwendung der Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 in tensidhaltigen Zubereitungen.
10. Verwendung der Copolymeren gemäß den Ansprüchen 1 bis 6 als Emulgator, Schaumverstärker, Waschmittelhilfsstoff, Komplexbagens für mehrwertige Kationen, Dispergierhilfsmittel oder Konditioniermittel.
11. Verwendung der Copolymeren gemäß Anspruch 1 bis 6 als Tensid oder Schaumverstärker in Reinigungsmitteln und kosmetischen Präparaten.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 8806

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	US 5 118 784 A (KUBOTA HIDETOSHI ET AL) 2.Juni 1992 * Spalte 2, Zeile 40 - Spalte 5, Zeile 20; Ansprüche 1-5; Beispiel 1 *	1,2	C08G69/10 C08G73/06
X	US 4 450 150 A (SIDMAN KENNETH R) 22.Mai 1984 * Spalte 7, Zeile 39-53; Beispiel 2 *	1,2	
X	US 3 371 069 A (MIYAMAE TAKASHI ET AL) * Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 33; Beispiel 1 *	1,2	
X	US 4 675 381 A (BICHON DANIEL) 23.Juni 1987 * Spalte 7, Zeile 14-42; Beispiel 1 *	1,2	
X	US 3 819 588 A (FUJIMOTO Y ET AL) 25.Juni 1974 * Beispiele *	1,2	
X	WO 94 01486 A (BASF AG ;KRONER MATTHIAS (DE); HARTMANN HEINRICH (DE); BOECKH DIET) 20.Januar 1994 * Seite 6, Zeile 18-34; Anspruch 3; Beispiel 12 * * Seite 13, Zeile 20-44 * * Seite 17, Zeile 1 - Seite 18, Zeile 34 * * Seite 7, Zeile 19-39 *	1,3,9-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6) C08G
A,D	DE 22 53 190 A (KYOWA HAKKO KOGYO KK) 10.Mai 1973 * das ganze Dokument *	7	
A,D	US 5 292 858 A (WOOD LOUIS L) 8.März 1994 * das ganze Dokument *	7	
Der vorliegende Recherchebericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Rechercheamt MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 13.März 1997	Prüfer Hutton, D
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		* : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 150 01.12 (P4/CU)

